

## SOLAR BATTERY MODULE

Patent Number: JP6125103  
Publication date: 1994-05-06  
Inventor(s): KAWAKAMI SOICHIRO; others: 02  
Applicant(s): CANON INC  
Requested Patent: ☐ JP6125103  
Application Number: JP19920226098 19920825  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L31/04; H01L23/29; H01L23/31  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To prevent a surface coating material from peeling off even in the open air by reducing a weight of a solar battery module wherein a conductive substrate is used and by improving resistance to scratches and fire resistance.

**CONSTITUTION:** In a solar battery module which is constituted of a photovoltaic element 100 whose semiconductor layer and a transparent conductive layer as an optical-to-electrical transfer member are formed on a conductive substrate, at least a light incidence side surface thereof is covered with two layers of a fluoro-resin layer 102 and an insulation layer 101 having inorganic bonding. A refraction factor of the insulation layer 101 with inorganic bonding is not less than a refraction factor of the fluoro-resin layer 102, and an outermost surface at a light incidence side is the fluoro-resin layer 102.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-125103

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01L 31/04				
23/29				
23/31				
		7376-4M	H01L 31/04	F
		8617-4M	23/30	D
審査請求 未請求 請求項の数4(全9頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-226098

(22)出願日 平成4年(1992)8月25日

(31)優先権主張番号 特願平3-238639

(32)優先日 平3(1991)8月26日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平4-224449

(32)優先日 平4(1992)8月24日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000001007  
キャノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 川上 絵一郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 片岡 一郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 森 昌宏  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

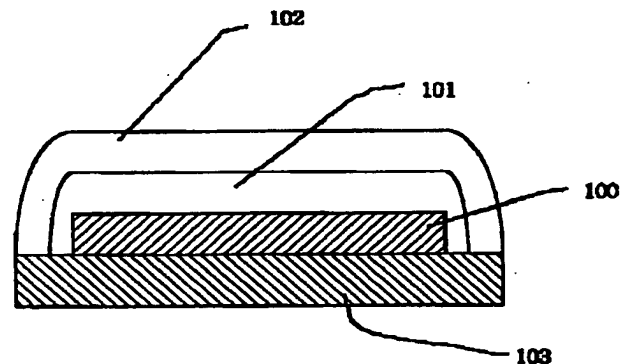
(74)代理人 弁理士 福森 久夫

(54)【発明の名称】 太陽電池モジュール

(57)【要約】

【目的】 導電性基体を使用した太陽電池モジュールの軽量化と、引っかかり傷に対する耐性、耐火性を向上させ、屋外の環境下でも表面被覆材の剥がれが生じないようにする。

【構成】 導電性基体上に、光電変換部材としての半導体層、透明導電層が形成された光起電力素子100から構成される太陽電池モジュールにおいて、少なくとも光入射側表面が、少なくとも光入射側最表面が、フッ素樹脂層102と無機結合を有する絶縁層101の2層で被覆おり、該無機結合を有する絶縁層101の屈折率が該フッ素樹脂層102の屈折率以上で、光入射側最表面が該フッ素樹脂層102であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基体上に、光電変換部材としての半導体層、透明導電層が形成された光起電力素子から構成される太陽電池モジュールにおいて、少なくとも光入射側表面が、フッ素樹脂層と無機結合を有する絶縁層の二層で被覆されており、該無機結合を有する絶縁層の屈折率が該フッ素樹脂層の屈折率以上で、光入射側最表面が該フッ素樹脂層であることを特徴とする太陽電池モジュール。

【請求項2】 前記フッ素樹脂層の屈折率は1.2から1.6の範囲であり、前記無機結合を有する絶縁層の屈折率は1.3から2.0の範囲である請求項1に記載の太陽電池モジュール。

【請求項3】 前記無機結合を有する絶縁層が、シリコン酸化物、 $Al_2O_3$ 、 $MgF_2$ 、 $LiF$ 、 $MgO$ 、 $ZnO_2$ 、酸化チタン及びホスファゼン環化合物からなる群から選択される1種又は2種以上の化合物を少なくとも含有する請求項1または2記載の太陽電池モジュール。

【請求項4】 前記無機結合を有する絶縁層が、シリコンと酸素の結合あるいはチタンと酸素との結合を少なくとも有する樹脂である請求項1または2記載の太陽電池モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、太陽電池に関する。特に、導電性基体上に、光電変換部材としての半導体層、透明導電層が形成された光起電力素子から成る太陽電池モジュールの表面被覆に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、 $CO_2$ の増加による温室効果で地球の温暖化が生じることが予測され、クリーンなエネルギーの要求がますます高まっている。また、 $CO_2$ を排出しない原子力発電も、依然として放射性廃棄物の処理方法が確立しておらず、より安全性の高いクリーンなエネルギーが望まれている。

【0003】 将来期待されているクリーンなエネルギーの中でも、特に太陽電池はそのクリーンさと安全性と取扱い易さから期待が大きい。

【0004】 各種太陽電池の中で、非晶質シリコンや銅インジウムセレンなどは大面積に製造でき、製造コストも安価であることから、熱心に研究されている。

【0005】 更に、太陽電池の中でも、軽量で、耐候性、耐衝撃性、可とう性に優れていることから、基体材料にステンレスなどの金属基板を用いる場合がある。

【0006】 基体材料にステンレスなどの金属基板を用いる場合には、ガラス基板を用いた場合と違って、少なくとも光入射側表面を被覆する必要がある。従来は、EVA（エチレン酢酸ビニル共重合ポリマー）などの充填材を兼ねた接着層を介して、耐候性の良いフッ素樹脂フィルムで被覆していた。図3は、太陽電池をEVAとフ

ッ素樹脂フィルムでラミネートした、従来の太陽電池モジュールの概略断面図である。図3において300は太陽電池、301はEVA層、302はフッ素樹脂層である。

【0007】 しかし、上記EVAとフッ素樹脂フィルムの硬度は低いので、引っかき傷が生じ易く、太陽電池本体に損傷を受け易くなるので、損傷を防止するために、EVAとフッ素樹脂フィルムの厚みを厚くしていた。充填材を兼ねた接着層としてのEVAが厚い場合には、重量が重くなっていた。また、EVAは可燃性であるため、引火し易く、建築材料に適さなかった。

【0008】 また、上記樹脂フィルムラミネート型太陽電池モジュールの屋外試験では、樹脂フィルムと、樹脂フィルムを太陽電池に接着する接着剤との間に、細かい空隙ができ、部分的に樹脂フィルムが剥がれる問題が生じている。又、窓層側がP層で、集電用グリッド電極に銀が使用されるが、集電用バスバーが銀ペーストの接着剤で接着されている太陽電池モジュールの中には、短絡して出力が低下するものも発生している。本発明者らは、樹脂ラミネート太陽電池モジュールの温度サイクルと温湿度サイクル試験と順バイアス印加試験と屋外暴露試験の結果から、前記ラミネートフィルムの剥がれの主たる原因は樹脂フィルムから通過する水蒸気であり、短絡の主たる原因は銀のエレクトロマイグレーションであることを見いだした。

【0009】 特開昭59-73942号公報と特開昭60-170980号公報では、接着剤層と接する面を高周波スパッタエッチング処理したフッ素樹脂フィルムや3フッ化塩化エチレン樹脂フィルムと接着剤で、太陽電池を被覆する手法が提案されている。しかし、低透湿率の3フッ化塩化エチレン樹脂フィルムといえども有機高分子材料なので、高温高湿化では長時間の後には全く水蒸気を透過しないわけではなく、水蒸気は浸入し、銀が存在する場合にはエレクトロマイグレーションが発生して太陽電池の性能低下を引き起こす場合もあった。

【0010】 また、フッ素樹脂フィルムに紫外線吸収剤を含有しないものを使用した場合には、紫外線吸収剤と酸化防止剤を含有したEVAを使用したとしても長期間はず、紫外線劣化によりEVAが黄変し、太陽電池モジュールの光電変換機能が低下するものもあった。

【0011】 また、さらに軽量化を図るために、フッ素樹脂フィルムと接着層の代わりに、耐候性のあるフッ素樹脂塗料で直接太陽電池モジュールの光入射側表面を被覆する手法も試みられているが、フッ素樹脂の硬度が低いために傷がつきやすく、屋外での使用に耐えられるものではないため、引っかき傷にも強い被覆構造が望まれていた。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の従来の欠点を解決し、水蒸気の透過を抑え、引っかきによる

損傷を受けにくい、不燃材料から構成される被覆材で被覆された太陽電池モジュールを提供することを目的とする。

【0013】また本発明は、屋外の使用に耐えられる軽量の性能の安定した太陽電池モジュールを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記従来の欠点を解決すべく、請求項1の発明は、導電性基体上に、光電変換部材としての半導体層、透明導電層が形成された光起電力素子から構成される太陽電池モジュールにおいて、少なくとも光入射側表面が、フッ素樹脂層と無機結合を有する絶縁層の二層で被覆されており、前記無機結合を有する絶縁層の屈折率が該フッ素樹脂層の屈折率以上で、光入射側最表面が該フッ素樹脂層であることを特徴とする。

【0015】また、請求項4の発明は、導電性基体上に、光電変換部材としての半導体層、透明導電層が形成された光起電力素子から成る太陽電池モジュールにおいて、少なくとも光入射側表面が、珪素と酸素の結合を有する樹脂層とフッ素樹脂の二層で被覆されており、該珪素と酸素の結合を有する樹脂化合物の屈折率が該フッ素樹脂層の屈折率以上で、光入射側最表面が該フッ素樹脂層であることを特徴とする。

【0016】

【作用】作用を詳細な構成とともに説明する。

【0017】（請求項1の発明について）本発明の太陽電池モジュールの光入射側とは反対の裏面側は、光入射側と同様に前記無機結合を有する絶縁層とフッ素樹脂層で、あるいは無機結合を有する絶縁層のみ、あるいはフッ素樹脂層のみで被覆するか、あるいは他の絶縁された基材を接着してもよい。

【0018】図1に、本発明の太陽電池モジュールの概略構図を示す。図1に於いて、100は太陽電池、101は無機結合を有する絶縁層、102はフッ素樹脂層、103は絶縁体層である。光は、フッ素樹脂層側から入射し、フッ素樹脂層102と絶縁性の無機化合物層101を透過して、太陽電池100に到達して起電力が生じることになる。

【0019】フッ素樹脂層102は屋外使用での汚れの付着を防止し、汚れによる光透過率の低下を抑えることができる。高硬度の絶縁性の無機化合物層101で太陽電池100を被覆することにより、引っかきなどで損傷を受け光電変換機能が低下するのを防ぐことができる。さらに、絶縁性の無機化合物層101の屈折率をフッ素樹脂層102の屈折率より大きくすることにより、入射光の光閉じ込め効果が期待できる。また、本発明の太陽電池モジュールを建築物の不燃外装材として兼用することも考慮して、フッ素樹脂層の膜厚は300ミクロン以下であることが望ましい。

【0020】フッ素樹脂102には、耐候性があり、汚れなどが付着しにくいことが要求されるため、フッ素含有量が10から80重量%あることが望ましい。20%から70%であることがより望ましい。

【0021】さらに、太陽電池に到達する光量の減少を低く抑えるために、フッ素樹脂102は400ナノメートル以上の波長の可視光領域の光透過率が80%以上であることが望ましく、大気からの光の入射を容易にするために、屈折率が1.2から1.6であることが好ましい。フッ素樹脂102には、紫外線による劣化を抑えるために紫外線吸収剤を、密着性を良くするためにシランカップリング剤やチタネートカップリング剤を含有させてもよい。フッ素樹脂層102の形成方法は液状フッ素樹脂を塗布する方法が一般には好ましいが、フッ素樹脂をフィルムに成形した後、接着剤を介して接着する方法もある。塗布方法としては、スクリーン印刷、ディッピング、コーター、スプレイなどの方法がある。

【0022】入射光を有効に利用するために、本発明に使用する無機結合を有する絶縁層101は、400ナノメートル以上の波長の可視光領域の光透過率が80%以上で、フッ素樹脂102側からの光の入射を容易にするために、屈折率が1.3~2.0の範囲にあることが好ましい。引っかき傷から太陽電池素子を保護するためには、無機結合を有する絶縁層101の硬度は少なくとも鉛筆硬度でH以上であることが好ましい。より好ましくは鉛筆硬度2H以上である。

【0023】無機結合を有する絶縁層101の具体的な材料としては、シリコン酸化物、 $AlO_3$ 、 $ZnO_2$ 、酸化チタン、 $ZrO_2$ などの無機酸化物、 $MgF_2$ 、 $LiF$ などの無機フッ素化合物、リンと窒素の二重結合がつながったポリホスファゼンシリコンと酸素の結合を有する樹脂、チタンと酸素の結合を有する樹脂等の高分子化合物が使用できる。

【0024】上記無機酸化物層の形成方法としては、スパッタリング、CVD (Chemical Vapor Deposition)、クラスターイオンビーム蒸着、電子ビーム蒸着などの蒸着方法、液状物をスクリーン印刷、ディッピング、コーター、スプレイなどで塗布した後に、熱処理してガラス状層を得る塗布法がある。

【0025】塗布法で用いる液状物としては、水ガラス、シラノール化合物、金属アルコキシド、金属アセチルナートなどの溶液、あるいは超微粉末をバインダーと共に溶液中に分散させた溶液を使用する。また、上記溶液に有機高分子溶液を混合して複合化すれば、曲げに對する耐クラック強度を高め、厚膜化を可能にすることができるので対スクラッチ強度も向上させることができる。

【0026】前記無機フッ素化合物層の形成方法としては、スパッタリング、CVD、クラスターイオンビーム蒸着、電子ビーム蒸着などの蒸着法の他に、超微粉末を

バインダーと共に溶媒中に分散させた溶液の塗布法がある。前記無機結合を有する絶縁層としての高分子化合物の形成方法としては、スパッタリング、プラズマCVDなどの蒸着法と、溶液を使用した塗布法がある。上記高分子化合物のうち、シリコンと酸素結合を有したものとしては、アクリルシリコン樹脂、シリコンアクリル樹脂、シリコン樹脂が具体例であり、チタンと酸素の結合した高分子の具体例はチタノール樹脂である。ポリホスフィン硬度が高く、難燃性であるシリコンと酸素との結合を有する樹脂とチタンと酸素の結合を有する樹脂は、シリコンと酸素、チタンと酸素の結合が強いため、屋外での耐候性もフッ素樹脂に次いで良好である。

【0027】無機結合を有する絶縁層として、上記高分子化合物を用いた場合には、無機酸化物や無機フッ素化合物に比較して硬度は低いが、溶液の粘度を調整することが容易なため、太陽電池表面に凹凸があっても均一に被膜することができる。また、この被膜層下部に金属粉と樹脂バインダーからなる導電性ペーストで集電電極があった場合にも、濡れ性良く均一に被膜することが可能である。

【0028】本発明の太陽電池モジュールの表面被膜層の無機結合を有する絶縁層101の膜厚は、太陽電池素子を引っかき傷から保護できる膜厚が適正で、その範囲は5000オングストロームから300ミクロンが好ましく、より好ましくは1ミクロンから100ミクロンである。

【0029】本発明の太陽電池100は、少なくとも導電性基体上に、光電変換部材としての半導体層、透明導電層が形成されており、図2に示した概略構成である。図2に於いて、200は導電性基体、201は半導体層、202は透明導電層、203は裏面反射層、204は集電電極である。

【0030】本発明の太陽電池の導電性基体200には、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、カーボンシート、亜鉛メッキ鋼板、導電層が形成してある樹脂フィルムやセラミックスなどがある。上記導電性基体200上には裏面反射層203として金属層あるいは金属酸化物、あるいは金属層と金属酸化物層を、形成してもよい。金属層の材質としては、Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Niなどが用いられ、金属酸化物層としてZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>などがもちいられる。上記金属層および金属酸化物層の形成方法としては抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法などがある。

【0031】本発明で用いられる太陽電池の光電変換部材としての半導体層201には、pin接合非晶質シリコン、pn接合多結晶シリコン、CuInSe<sub>2</sub>/CdSなどの化合物半導体が挙げられる。上記半導体層は、非晶質シリコンの場合はシランガスなどのプラズマCVDにより、多結晶シリコンの場合は熔融シリコンのシート化あるいは非晶質シリコンの熱処理により、CuIn

Se<sub>2</sub>/CdSの場合は電子ビーム蒸着やスパッタリング、電析（電解液の電気分解による析出）などの方法で、形成される。

【0032】本発明で用いられる太陽電池の透明導電層202に用いる材料としては、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (ITO)、ZnO、TiO<sub>2</sub>、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、高濃度不純物ドーパした結晶性半導体層などがあり、形成方法としては抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法、スプレー法、CVD法、不純物拡散などがある。

【0033】透明導電層の上には光起電力によって発生した電流を効率よく集電するために、格子（グリッド）状の集電電極204を設けてもよい。この集電用グリッド電極204の材料としては、Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Ni、Cu、Sn及び銀ペーストなどの導電性ペーストが用いられる。グリッド電極204の形成方法には、マスクパターンを用いたスパッタリング、抵抗加熱、CVDの蒸着方法、あるいは全面に金属層を蒸着した後にエッチングしてパターンニングする方法、光CVDにより直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極パターンのネガパターンのマスクを形成した後にメッキにより形成する方法、導電性ペーストを印刷して形成する方法などがある。導電性ペーストは、通常微粉末状の銀、金、銅、ニッケル、カーボンなどをバインダーポリマーと分散させたものが使用される。上記バインダーポリマーとしては、ポリエステル、エポキシ、アクリル、アルキド、ポリビニルアセテート、ゴム、ウレタン、フェノールなどの樹脂がある。

【0034】上記手法で作製した太陽電池は所望の電圧あるいは電流に応じて直列接続あるいは並列接続される。また、絶縁化した基体上に太陽電池素子を集積化して所望の電圧あるいは電流を得ることも可能である。

【0035】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0036】（実施例1）まず、アモルファスシリコン（a-Si）太陽電池の作製する。作製手順を図2を用いて説明する。

【0037】洗浄したステンレス基板200上にスパッタ法によって裏面電極203としてAl膜厚5000Å、ZnO膜厚5000Åを順次形成する。ついで、プラズマCVD法によりSiH<sub>4</sub>とPH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>からn型a-Si層を、SiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>からi型a-Si層を、SiH<sub>4</sub>とBF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>からp型微結晶μc-Si層を形成し、n層膜厚150Å/i層膜厚4000Å/p層膜厚100Å/n層膜厚100Å/i層膜厚800Å/p層膜厚100Åの積層構成の光電変換層201を形成した。次に透明導電層202としてIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜厚700Åを、O<sub>2</sub>雰囲気下でInを抵抗加熱法で蒸着することに

よって形成した。さらに、集電用のグリッド電極204を銀ペーストのスクリーン印刷で形成して、太陽電池を形成した。上記方法にて得られた太陽電池の透明導電層及び集電電極上にシラノール化合物溶液（奥野製薬社製トップガードS1、硬化後の鉛筆硬度：7H、屈折率：1.6）を、出力端子の取り出し部をマスクし、スプレー法で塗布し、200℃で20分間乾燥して、無機コーティング膜（図1の101）5ミクロンを形成した。ついで、ロールコーターでS1-O系高分子を含むフッ素樹脂塗料（昭和テクノコート社製フッ素ハードコート、硬化後の鉛筆硬度：5H、屈折率：1.52）を塗布した後、160℃で20分間加熱硬化して、フッ素樹脂層（図1の102）20ミクロンを形成し、表面被覆した太陽電池モジュールを得た。

【0038】上記方法にて作製した太陽電池モジュールを以下の方法で評価した。

【0039】（1）引っかかり試験

弓ノコのカーボンスチール片の角部に907gの荷重をかけて152.4±30.5mm/sの速度で引っかかり試験を行い、試験前後の太陽電池性能を評価した。

【0040】（2）降ひょう試験

直径25.4mmの水球を終速度で衝突させ、試験前後の太陽電池性能を評価した。

【0041】

（3）バイアス印加下での温湿度サイクル試験

集電電極側をプラスにして太陽電池の開放端電圧に相当するバイアス電圧を太陽電池モジュールの出力端子に印加して、低温側は-40℃、高温側は85℃、相対湿度85%の条件で温湿度サイクル試験を10サイクル行い、試験前後の太陽電池に流れる電流を評価した。水蒸気が透過するとバイアス電圧によりエレクトロマイグレーションが起これ、電流値が増加することになる。

【0042】（4）折り曲げ試験

直径20mmの円柱に巻き付けて、180度折り曲げた後、被覆材のはがれの有無を外観から評価した。

【0043】（5）表面反射率

ユニオン技研社製反射光分析器MCPD-200を用いて、400から800ナノメートルの領域で反射率を測定し、波長550ナノメートルの反射率を評価した。

【0044】上記各種試験の結果は、以下の通りであった。引っかかり試験と降ひょう試験においては太陽電池の出力低下は認められなかった。バイアス印加下での温湿度サイクル試験においては電流値の増加は5%以下であった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は3%以下であった。

【0045】（実施例2）本実施例では、図2の半導体層201が銅インジウムセレン化物である太陽電池を用いた。

【0046】銅インジウムセレン化物太陽電池の作製

は、以下のようにした。

【0047】導電性基体200にステンレス基板を用い、スパッタリング法で導電層203としてMo500Åを蒸着して形成した。次にCu層2000Å、In層4000Åを順次形成し、H2Se蒸気中で処理し、400℃アルゴンガス雰囲気中で熱処理を施した後、ZnCd層6000Åをスパッタリング法で蒸着し、半導体層201を形成し、ついでZnO700Åをスパッタリング法で蒸着して透明導電層303を形成し、銀ペーストのスクリーン印刷により集電電極304を形成して太陽電池を得た。

【0048】次に、上記方法にて得られた太陽電池の透明導電層及び集電電極上にシリコンのアルコキシドとアルミニウムのアルコキシドのアルコール溶液からゾルゲル法で調整した塗布溶剤（日板研究所製セラミカ92-2、硬化後の鉛筆硬度：9H、屈折率：1.6）を、出力端子の取り出し部をマスクし、ロールコーターで塗布し、150℃で20分間乾燥して、無機コーティング膜（図1の101）10ミクロンを形成した。ついで、スプレー法でフッ素樹脂塗料（日本合成ゴム製フローレンC3-25、硬化後の鉛筆硬度：2H、屈折率：1.4）を塗布した後、150℃で15分間加熱硬化して、フッ素樹脂層（図の102）20ミクロンを形成し、表面被覆した太陽電池モジュールを得た。

【0049】上記方法にて作製した太陽電池モジュールを実施例1と同様の方法で評価した。

【0050】各種評価試験の結果は、以下の通りであった。引っかかり試験と降ひょう試験においては太陽電池の出力低下は認められなかった。バイアス印加下での温湿度サイクル試験においては、電流値の増加は8%以下であった。折り曲げ試験においては、剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は4%以下であった。

【0051】（実施例3）本実施例では、図2の半導体層201が多結晶シリコンの太陽電池を用いた。まず、スパッタ法にてCrをコーティングしたステンレス基板（図2の200及び203）上に、液層成長法にて水素ガス雰囲気中の炉内で、純度6NのSnにSbドープのSiを溶かした溶液から、1000℃から900℃まで毎分2℃の速度で降温して、毎分0.4ミクロンの速度で、約30ミクロンの多結晶シリコン膜（図2の201）を成長させた。次に、プラズマCVD法で、SiH4とBF3とH2からp型微結晶μc-Si層を堆積して接合を形成した後、膜厚600ÅのITOを抵抗加熱法で蒸着し、集電電極（図2の204）は銀ペーストをスクリーン印刷することによって形成した。上記方法にて得られた太陽電池の透明導電層及び集電電極上に水ガラスの水溶液（奥野製薬製CRMコート、硬化後の鉛筆硬度：8H、屈折率：1.5）を、出力端子の取り出し部をマスクし、ディッピングで塗布し、150℃で20分

間乾燥し、無機コーティング膜（図1の101）10ミクロンを形成した。ついで、ディッピングでフッ素樹脂塗料（旭硝子社製ルミフロンLF200、硬化後の鉛筆硬度：2H、屈折率：1.5）を塗布した後、150℃で30分間加熱硬化して、フッ素樹脂層（図1の102）20ミクロンを形成し、表面被覆した太陽電池モジュールを得た。

【0052】上記方法にて作製した太陽電池モジュールを実施例1と同様の方法で評価した。各種評価試験の結果は、以下の通りであった。引っかき試験と降ひょう試験においては、太陽電池の出力低下は認められなかった。バイアス印加下での温湿度サイクル試験においては、電流値の増加は12%以下であった。折り曲げ試験において、剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は、4%以下であった。

【0053】（実施例4）実施例2に於いて、絶縁性の無機化合物である日板研究所製セラミカ92-2に替えて、 $ZrO_2$ （鉛筆硬度8H、屈折率2.0）と $MgF_2$ （鉛筆硬度5H、屈折率1.39）を用いた。まず、太陽電池の表面に電子ビーム蒸着法で $ZrO_2$ を膜厚520ミクロン、 $MgF_2$ を膜厚1ミクロン蒸着した。次に、デュボン社製テフロンAF2400（屈折率1.29）を塗布後、乾燥して5ミクロン厚のコーティング膜を形成した。

【0054】各種評価試験の結果では、以下の通りであった。引っかき試験と降ひょう試験においては、太陽電池の出力低下は認められなかった。バイアス印加下での温湿度サイクル試験においては電流値の増加は8%以下であった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は30%以下であった。

【0055】（実施例5）実施例3に於いて、絶縁性の無機化合物である奥野製薬社製CRMコートに替えて、ホスファゼン無機高分子（出光社製PPZ-U2000、硬化後の鉛筆硬度：9H、屈折率：1.5）をスクリーン印刷で塗布し、紫外線硬化後、200℃で10分間熱処理して2ミクロンの膜厚のコーティング膜を形成した。最表面のフッ素樹脂層は実施例3と同様にして形成した。

【0056】各種評価試験の結果は、以下の通りであった。引っかき試験と降ひょう試験においては、太陽電池の出力低下は認められなかった。バイアス印加下での温湿度サイクル試験においては、電流値の増加は6%以下であった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は4%以下であった。

【0057】（実施例6）実施例1に於いて、フッ素樹脂塗料（昭和テクノコート社製フッ素ハードコート）に替えて、アクリル樹脂塗料（日立化成社製絶縁塗料TUFFY、TF-1141、硬化後の鉛筆硬度：4B、屈

折率：1.5）と紫外線吸収剤含有のフッ素樹脂塗料（旭硝子社製ルミフロンLF304、硬化後の鉛筆硬度：2H、屈折率：1.5）を用いた。

【0058】まず、太陽電池の表面に奥野製薬社製トップガードSIを実施例1と同様な方法で形成した後、TF-1141をディップコーティングし、150℃で20分間熱処理して20ミクロンのコーティング膜を形成した。次に、旭硝子社製ルミフロンLF304をディップコーティングした後、150℃で30分間熱処理して0.5ミクロンのコーティング膜を形成した。

【0059】各種評価試験の結果は、以下の通りであった。

【0060】引っかき試験と降ひょう試験においては、太陽電池の出力低下は認められなかった。バイアス印加下での温湿度サイクル試験においては、電流値の増加は4%以下であった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は5%以下であった。

【0061】（比較例1）実施例1に於て、絶縁性の無機化合物とフッ素樹脂塗料に替えて、弗素樹脂フィルムに膜厚25ミクロンのエチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体フィルム（図3の302）と膜厚500ミクロンのEVA（図3の301）を用いて、太陽電池を被覆して太陽電池モジュールを得た。

【0062】各種評価試験の結果は、以下の通りであった。引っかき試験と降ひょう試験において、太陽電池の出力低下は認められなかった、バイアス印加下での温湿度サイクル試験において、電流値の増加は10倍であった。折り曲げ試験においは、フッ素樹脂フィルムとEVAの間で一部剥がれが認められた。波長550ナノメートルの反射率は6%以下であった。

【0063】（比較例2）実施例3に於いて、絶縁性の無機化合物奥野製薬社製CRMコートの被膜形成を除いた以外は、同様の方法でフッ素樹脂塗料（旭硝子社製ルミフロンLF200、硬化後の鉛筆硬度：2H、屈折率：1.5）を塗布した後、150℃で30分間加熱硬化して、フッ素樹脂層30ミクロンを形成し、表面被覆した太陽電池モジュールを得た。

【0064】各種評価試験の結果は、以下の通りであった。降ひょう試験において、太陽電池の出力低下はほとんど認められなかったが、引っかき試験では、30%の出力低下が認められた。バイアス印加下での温湿度サイクル試験において、電流値の増加は4倍であった。折り曲げ試験において、剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は、7%以下であった。

【0065】以上のように、実施例1から実施例6と比較例1及び比較例2の評価結果から、本発明の太陽電池モジュールは、引っかき傷にも強く、耐屈曲性に優れている、透湿がほとんど無いのでエレクトロマイグレーション

ョンなどの原因による性能低下を極めて少なくできる、また表面反射率も低く抑えることができるので入射光を有効に利用できる、ことが判明した。

【0066】上記実施例では光入射側がp型半導体層で、集電電極に、銀ペーストから形成した電極を使用した。透湿とエレクトロマイグレーションを評価するためにこの様な構成にしたもので、本発明はこれに限定されるものではない。

【0067】（実施例7）まず、アモルファスシリコン（a-Si）太陽電池モジュールの作製する。作製手順 10 を図4を用いて説明する。

【0068】実施例1と同様の手順で光起電力素子を形成した。上記方法にて得られた光起電力素子の出力端子の取り出し部をマスクし、透明導電層及び集電電極上に、ゾルーゲル法にて調製したコロイド状シリカ（イソプロピルアルコールにシリカを30重量%分散させた溶液、触媒化成工業製OSCAL-1432）をアクリル樹脂塗料に混合後、スプレー法で塗布し、乾燥し、第1のコーティング膜101（図1の101、屈折率1.6）60ミクロンを形成した。ついで、ロールコーター 20 でフッ素樹脂塗料102（旭硝子社製ミフロンLF200、屈折率：1.5）を塗布した後、80℃1時間加熱硬化して、フッ素樹脂層（図1の102）50ミクロンを形成し、表面被覆した太陽電池モジュールを得た。

【0069】上記方法にて作製した太陽電池モジュールを以下の方法で評価した。

【0070】（1）引っかかり試験

弓ノコのカーボンスチール片の角部に907gの荷重をかけて152、4±30、5mm/sの速度で引っかかり試験を行い、試験前後の太陽電池性能を評価した。 30

【0071】（2）降ひょう試験

直径25、4mmの氷球を終速度で衝突させ、試験前後の太陽電池性能を評価した。

【0072】（3）折り曲げ試験

直径150mmの円柱に巻き付けて、180度折り曲げた後、被覆材のはがれの有無を外観から評価した。

【0073】（4）表面反射率

ユニオン技研社製反射光分析器MCPD-200を用いて、400から800ナノメートルの領域で反射率を測定し、波長550ナノメートルの反射率を評価した。 40

【0074】（5）サンシャインウエザオメーターによる耐候促進試験

サンシャインウエザオメーターによる2000時間の試験を行った後、試験前後の太陽電池性能を評価するとともに、被膜をクロスカットし、セロハンテープで皮膜を剥離して、剥離せずに残存した基盤目数を数えた。

【0075】上記各種試験の結果は、以下の通りであった。引っかかり試験と降ひょう試験においては太陽電池の出力低下は認められなかった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノ 50

メートルの反射率は5%以下であった。サンシャインウエザオメーター2000時間後の性能低下は、ステブラロンスキー効果のアモルファスシリコンの光劣化以上の低下は認められなかった。基盤目試験は100/100であった。

【0076】（実施例8）実施例7の最表面層のフッ素樹脂塗料に替えて、紫外線吸収剤を含有したEVAを100ミクロン塗布した50ミクロン厚のエチレン-4フッ化エチレン共重合体フィルム（屈折率1.4）を重ね、減圧下145℃で架橋反応を起こし、ラミネートして太陽電池モジュールを得た。

【0077】実施例7と同様の評価方法で評価した結果は、以下の通りであった。引っかかり試験と降ひょう試験においては、太陽電池の出力低下は認められなかった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は7%以下であった。サンシャインウエザオメーター2000時間後の性能低下は、ステブラロンスキー効果のアモルファスシリコンの光劣化以上の低下は認められなかった。基盤目試験は100/100であった。

【0078】（実施例9）本実施例では、図2の半導体層201が銅インジウムセレンナイドである太陽電池を用いた。

【0079】銅インジウムセレンナイド太陽電池の作製は、以下のようにした。

【0080】図2において導電性基体200にステンレス基板を用い、スパッタリング法で導電層203としてMo5000Åを蒸着して形成した。次にCu層2000Å、In層4000Åを順次形成し、H<sub>2</sub>Se蒸気中で処理し、400℃アルゴンガス雰囲気中で熱処理を施した後、ZnCd層6000Åをスパッタリング法で蒸着し、半導体層201を形成した。ついで、ZnO700Åをスパッタリング法で蒸着して透明導電層203を形成し、銀ペーストのスクリーン印刷により集電電極204を形成して太陽電池を得た。

【0081】次に、上記方法にて得られた太陽電池の透明導電層及び集電電極上に、出力端子の取り出し部をマスクし、アクリルシリコン樹脂（イサム塗料社製ネオシリカ#5000GSクリヤー）をロールコーターで塗布し、150℃20分間乾燥し、コーティング膜（図1の101、屈折率1.5）60ミクロンを形成した。ついで、スプレー法でフッ素樹脂塗料（日本合成ゴム製フローレンC3-25、硬化後の鉛筆硬度：2H、屈折率：1.4）を塗布した後、150℃15分間加熱硬化して、フッ素樹脂層（図1の102）70ミクロンを形成し、表面被覆した太陽電池モジュールを得た。

【0082】上記方法にて作製した太陽電池モジュールを実施例7と同様の方法で評価した。

【0083】評価した結果は、以下の通りであった。引っかかり試験と降ひょう試験においては、太陽電池の出力



低下は認められなかった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は6%以下であった。サンシャインウエザオメーター2000時間後の性能低下は、ステブラロンスキー効果のアモルファスシリコンの光劣化以上の低下は認められなかった。碁盤目試験は100/100であった。

【0084】（実施例10）本実施例では、図2の半導体層201が多結晶シリコンの太陽電池を用いた。まず、スパッタ法にてCrをコーティングしたステンレス基板（図2の200及び403）上に、液層成長法にて水素ガス雰囲気中の炉内で、純度6NのSnにSiドープのSiを溶かした溶液から、1000℃から900℃まで毎分2℃の速度で降温して、毎分0.4ミクロンの速度で、約30ミクロンの多結晶シリコン膜（図2の201）を成長させた。次に、プラズマCVD法で、SiH<sub>4</sub>とBF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>からp型微結晶μc-Si層を堆積して接合を形成した後、膜厚600ÅのITOを抵抗加熱法で蒸着し、集電電極（図2の204）は銀ペーストをスクリーン印刷することによって形成した。上記方法にて得られた太陽電池の透明導電層及び集電電極上に出力端子の取り出し部をマスクし、コロイド状シリカ（イソプロピルアルコールにシリカを40重量%分散させた溶液、触媒化成工業製OSCAL-1432）をエポキシ樹脂に混合した樹脂をロールコーターで塗布し、180・C400分間乾燥し、屈折率1.6で鉛筆硬度9Hのコーティング膜（図1の101）30ミクロンを形成した。ついで、ディッピングでフッ素樹脂塗料（昭和テクノコート製フロロコート、屈折率：1.5）を塗布した後、170℃で30分間加熱硬化して、フッ素樹脂層（図3の302）40ミクロンを形成し、表面被覆した太陽電池モジュールを得た。

【0085】上記方法にて作製した太陽電池モジュールを実施例7と同様の方法で評価した。

【0086】各種評価試験の結果は、以下の通りであった。引っかかり試験と降ひょう試験においては、太陽電池の出力低下は認められなかった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は6%以下であった。サンシャインウエザオメーター2000時間の性能低下は、ステブラロンスキー効果のアモルファスシリコンの光劣化以上の低下は認められなかった。碁盤目試験は100/100であった。

【0087】（実施例11）本実施例では実施例7において、コロイド状シリカを混合したアクリル樹脂塗料溶液に替えて、平均粒系30ミクロン、厚み1ミクロン以下のフレーク状のシリカガラス粉を東燃社製アクリルシリコン塗料50%溶液（ファインハード）に5wt%分散させた塗料溶液をスクリーン印刷機で塗布した後、170℃30分間乾燥硬化させた以外は同様の方法で太陽

モジュールを作成した。

【0088】各種評価試験の結果は以下の通りであった。引っかかり試験と降ひょう試験において、太陽電池の出力低下は認められなかった。バイアス印加下での温湿度サイクル試験においては、電流値の増加は3%以下であった。サンシャインウエザオメーター2000時間後の性能低下は、ステブラロンスキー効果のアモルファスシリコンの光劣化以上の低下は認められなかった。また密着製を評価する碁盤目試験も100/100と良好であった。

【0089】（比較例3）実施例7において、コロイド状シリカ（イソプロピルアルコールにシリカを30重量%分散させた溶液、触媒化成工業製OSCAL-1432）を混合しないアクリル樹脂塗料をコーティングする以外は実施例7と同様の方法で太陽電池モジュールを作製した。

【0090】上記方法にて作製した太陽電池モジュールを実施例7と同様の方法で評価した。

【0091】各種評価試験の結果は、以下の通りであった。引っかかり試験では凸部の集電電極の一部に傷が到達していた。降ひょう試験においては、太陽電池の出力低下は認められなかった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は9%以下であった。サンシャインウエザオメーター2000時間後の性能低下は、ステブラロンスキー効果のアモルファスシリコンの光劣化以上の低下が認められた。碁盤目試験は100/100であった。

【0092】（比較例4）実施例9において、珪素と酸素の結合を有する樹脂化合物とフッ素樹脂塗料に替えて、弗素樹脂フィルムに膜厚100ミクロンのエチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体フィルムETFE（図3の302）と膜厚500ミクロンのEVA（図3の301）を用いて、太陽電池を被覆して太陽電池モジュールを得た。

【0093】各種評価試験の結果は、以下の通りであった。引っかかり試験と降ひょう試験においては、太陽電池の出力低下は認められなかった。折り曲げ試験においては剥がれやクラックは認められなかった。波長550ナノメートルの反射率は6%以下であった。サンシャインウエザオメーター2000時間後の性能低下は、ステブラロンスキー効果のアモルファスシリコンの光劣化以上の低下が認められた。碁盤目試験は100/100であった。ただし、一部、EVAと光起電力素子表面、EVAとETFEとの間にはがれが生じた。

【0094】以上のように、実施例7から実施例10と比較例3及び比較例4の評価結果から、本発明の太陽電池モジュールは、引っかかり傷にも強く、耐屈曲性に優れている、また表面反射率も低く抑えることができるので入射光を有効に利用できる、耐候試験において被覆材の劣化および剥がれがほとんどなく、密着性よく有機化合

物無機化合物を問わず凸部をも十分に被覆することができることが判明した。

【0095】上記実施例では光入射側がp型半導体層で、集電電極に、銀ペーストから形成した電極を使用した。これに限定されるものではない。

【0096】

【発明の効果】本発明によれば、軽量で、フレキシブルな基板上に形成された太陽電池の特徴を活かした、表面からの傷などによる損傷を受けにくい、さらには入射光の反射が少なく入射光の有効利用が可能な太陽電池モジュールを得ることができる。すなわち、高硬度の無機結合を有する絶縁層で被覆することによって、引っかき傷などで太陽電池が損傷を受け性能が低下するのを防ぎ、接触角の大きいフッ素樹脂を光入射側最表面に使用することによって屋外での汚れの付着を防止し、さらには最適の屈折率を有した該フッ素樹脂と該絶縁性の無機化合物を組み合わせた多層コーティングの構造にすることによって、入射光の有効利用が可能な、耐屈曲性及び耐火に優れた、耐候性の良好な太陽電池モジュールを得る

ことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る太陽電池モジュールの一例の概略構成断面図である。

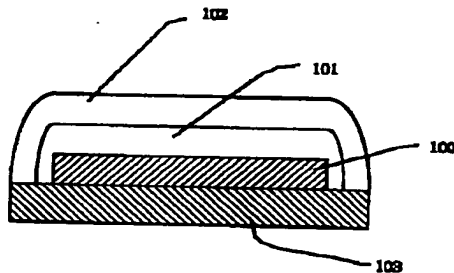
【図2】図1の本発明の太陽電池モジュールに使用した太陽電池の一例の概略構成断面図である。

【図3】従来の太陽電池モジュールの一例の概略構成断面図である。

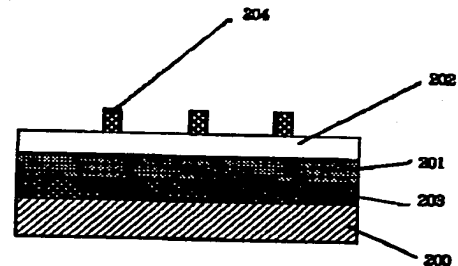
【符号の説明】

- 100, 300 光起電力素子（太陽電池）、  
 101 無機結合を有する絶縁層  
 102, 302 フッ素樹脂層、  
 103 絶縁体層、  
 301 EVA（エチレン酢酸ビニル共重合体）、  
 200 導電性基体、  
 201 半導体層、  
 202 透明導電層、  
 203 裏面反射層、  
 204 集電電極。

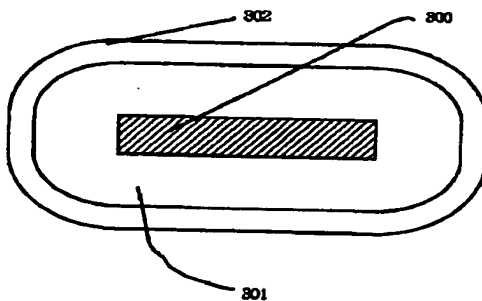
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5  
 // H01L 21/314

識別記号 庁内整理番号  
 A 7352-4M  
 8617-4M

F I

H01L 23/30

技術表示箇所

F